

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/073275 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 65/26, C08L 71/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001022
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 26 日 (26.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-024168 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 尾高 英年 (ODAKA, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8 株式会社カネカ高砂工業所内 Hyogo (JP). 岩切 浩 (IWAKIRI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8 株式会社カネカ高砂工業所内 Hyogo (JP).
- (74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OXYALKYLENE POLYMER

(54) 発明の名称: オキシアルキレン重合体の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for efficiently producing an oxyalkylene polymer having an active hydrogen group. This oxyalkylene polymer serves as a raw material for a hydrolyzable silicon group-containing oxyalkylene polymer which has a low viscosity while securing flexibility of a cured product, causes no contamination around a sealed portion, and has no adverse effect on adhesiveness. Specifically disclosed is a method for producing an oxyalkylene polymer wherein a first oxyalkylene polymer having at least two active hydrogen groups and a second oxyalkylene polymer having one active hydrogen group exist together, in which method an alkylene oxide is reacted using a first initiator having at least two active hydrogen groups and a second initiator having one active hydrogen group in the presence of a catalyst.

(57) 要約: 硬化物の柔軟性を保ったまま低粘度とし、シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼさない加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の原料となる活性水素基を有するオキシアルキレン重合体を効率的に製造することを課題とする。触媒の存在下、少なくとも 2 個の活性水素基を有する第一のイニシエータと 1 個の活性水素基を有する第二のイニシエータを用いてアルキレンオキシドを反応させ、少なくとも 2 個の活性水素基を有する第一のオキシアルキレン重合体と 1 個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を製造する方法により上記課題が解決される。



WO 2005/073275 A1

明 細 書

オキシアルキレン重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、オキシアルキレン重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] イニシエータにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドを開環反応させて得られるオキシアルキレン重合体は、室温で液状であり、かつ架橋硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持していることから、シーリング材、接着剤等の原料として広く用いられている。シーリング材、接着剤等への利用例としては、(特許文献1)および(特許文献2)に記載された末端に加水分解性珪素基を有する湿分硬化性の化合物が挙げられる。

[0003] 末端に加水分解性珪素基を有するオキシアルキレン重合体は、一般にその分子量が大きい程、硬化物の柔軟性は増すが化合物の粘度は高いものとなり、作業性が著しく悪くなる。また、そのような化合物の分子量が小さいと粘度は低くなるが、硬化物は柔軟性に劣ったものとなる。これまで、硬化物の柔軟性を保ったまま低粘度とするためには各種の可塑剤が用いられてきた。

[0004] そのような可塑剤としては、芳香族カルボン酸エステル類、脂肪族カルボン酸エステル類、グリコールエステル類、リン酸エステル類、エポキシ可塑剤、塩素化パラフィン等が使用されている。しかしながら、これらの可塑剤は移行性があるためシーリング材等に使用した場合、シーリング部周辺の汚染や接着性へ悪影響を及ぼすという欠点がある。

[0005] この問題を解決する方法として、可塑剤の代わりに、直鎖状分子鎖の一方の末端が有機基で封鎖されかつ他方の末端が加水分解性珪素基を有するオキシアルキレン重合体を用いる方法(特許文献3)、高分子量でかつ1分子あたりの加水分解性珪素基含有量が多いオキシアルキレン重合体に、低分子量でかつ1分子あたりの加水分解性珪素基含有量が少ないオキシアルキレン重合体を併せ用いる方法(特許文献4)、高分子量でかつ末端基あたりの加水分解性珪素基含有率が50%以上のオ

キシアルキレン重合体に、末端基あたりの加水分解性珪素基含有率が50%未満のオキシアルキレン重合体を併せ用いる方法(特許文献5)等が提案されている。

[0006] 可塑剤の代わりに使用されるこれら1分子当たりの加水分解性珪素基含有量が少ないオキシアルキレン重合体は、アルカリ金属触媒、金属ポルフィリン触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、P=N結合を有する化合物触媒などの触媒存在下で重合された水酸基などの活性水素基を末端に有するオキシアルキレン重合体から合成される。中でも、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてオキシアルキレン重合体を製造する場合、特にアルキレンオキッドとしてプロピレンオキッドを用いると、重合中に副生する不飽和モノオールが少なく、アルカリ金属触媒では得ることが出来ない高分子量で単分散なオキシアルキレン重合体を得られることから、好んで用いられる。

[0007] しかしながら、これまで、可塑剤の代わりに使用される1分子当たりの加水分解性珪素基含有量が少ないオキシアルキレン重合体は、1分子当たりの加水分解性珪素基含有量が多いオキシアルキレン重合体とは別に重合し、水酸基などの活性水素基を加水分解性珪素基に変換して製造されていた。その後、可塑剤の代わりとして、比較的高分子量で1分子当たりの加水分解性珪素基含有量が多いオキシアルキレン重合体へ添加されて使用されていた。すなわち、比較的高分子量で1分子当たりの加水分解性珪素基含有量が多いオキシアルキレン重合体と可塑剤の代わりに使用される1分子当たりの加水分解性珪素基含有量が少ない加水分解性珪素基を有するオキシアルキレン重合体を別々に製造しており、製造方法が煩雑であった。

特許文献1:特開平3-72527号公報

特許文献2:特開平3-47825号公報

特許文献3:特開平4-57850号公報

特許文献4:特開平5-59267号公報

特許文献5:特開平9-95609号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] そこで、硬化物の柔軟性を保ったまま低粘度とし、シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼさない加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の原料

となる活性水素基を有するオキシアルキレン重合体の効率的な製造方法について検討した結果、本発明に至った。

課題を解決するための手段

[0009] すなわち、本発明は、

触媒の存在下、少なくとも2個の活性水素基を有する第一のイニシエータと1個の活性水素基を有する第二のイニシエータを用いてアルキレンオキシドを反応させ、少なくとも2個の活性水素基を有する第一のオキシアルキレン重合体と1個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を製造する方法である。

発明の効果

[0010] 本発明の製造方法によれば、硬化物の柔軟性を保ったまま低粘度とし、シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼさない加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の原料となる活性水素基を有するオキシアルキレン重合体を効率的に製造できる。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明のオキシアルキレン重合体は、アルカリ金属触媒、金属ポルフィリン触媒(特開昭61-197631等の公報参照)、複合金属シアン化物錯体触媒(USP3278457, USP3278458, USP3278459, USP3427256, USP4055188, USP4721818等の各公報参照)、P=N結合を有する化合物触媒(特開平11-106500、特開平10-36499、特開平11-302371等の各公報参照)などの触媒存在下、少なくとも1個の水酸基を有するヒドロキシ化合物などのイニシエータにアルキレンオキシドなどを重合させて製造することができる。これら触媒の中でも高分子量で着色のないオキシアルキレン重合体が得られる複合金属シアン化物錯体触媒やP=N結合を有する化合物触媒を用いることが好ましく、特に、複合金属シアン化物錯体触媒が好ましい。

[0012] 複合金属シアン化物錯体触媒としては、 $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 、 $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 、 $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ などが挙げられる。より好ましくは $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (すなわち、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体)を触媒骨格として、有機配位子が配位

した構造を有するものが好ましい。

- [0013] このような触媒は、例えば水中でハロゲン化金属塩とアルカリ金属シアノメタレートとを反応させて得られる反応生成物に有機配位子を配位させて製造できる。ハロゲン化金属塩の金属としては、Zn(II)又はFe(II)が好ましく、Zn(II)が特に好ましい。ハロゲン化金属塩としては特に塩化亜鉛が好ましい。アルカリ金属シアノメタレートのシアノメタレートを構成する金属としては、Co(III)又はFe(III)が好ましく、Co(III)が特に好ましい。アルカリ金属シアノメタレートとしては、カリウムヘキサシアノコバルテートが好ましい。有機配位子としては、アルコール及び／又はエーテルが好ましい。tert-ブチルアルコール、下記式4で表される化合物、エタノール、sec-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール及びイソプロピルアルコールなどのアルコール、並びに、エチレングリコールジメチルエーテル(以下、グライム)、ジグライム(ジエチレングリコールジメチルエーテル)、トリグライム(トリエチレングリコールジメチルエーテル)、ジオキサン、及びMnが150〜5000のポリエーテルなどのエーテルから選ばれる1種又は2種以上が好ましい。

- [0014] なかでもtert-ブチルアルコール、下記式4で表される化合物、及びグライムから選ばれる1種又は2種以上が特に好ましい。



(式中、 R^4 はメチル基又はエチル基、 R^5 はエチレン基又は該エチレン基の水素原子がメチル基又はエチル基で置換された基、 n は1、2又は3である。)

式4で表される化合物としては、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-tert-ペンチルエーテル、プロピレングリコールモノ-tert-ペンチルエーテルが好ましく、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルが特に好ましい。

- [0015] 複合金属シアン化物錯体触媒は、ハロゲン化金属塩とアルカリ金属シアノメタレートとを反応させて得られる触媒骨格を、有機配位子中で攪拌し熟成させ、ついで公知の方法により、濾別、洗浄、乾燥させることで製造できる。

- [0016] イニシエータとしては、活性水素含有化合物が使用でき、下記の化合物が挙げら

れる。メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノールなどの一価の1級、2級、3級アルコール。アリルアルコール、メタリルアルコール、プロペニルアルコールなどの1価の不飽和基含有アルコール類。及び、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオールなどをモノアリルエーテル化した前記のモノアリルエーテル化体やモノビニルエーテル化した前記のモノビニルエーテル化体などの1価の不飽和基含有アルコール類、及びモノアルキルエーテル化した前記のモノアルキルエーテル化体などの1価の飽和アルコール類。エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グルコース、ソルビトール、シュクロース、メチルグリコシドなどの多価アルコール類。モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類。ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシン、ハイドロキノンなどのフェノール化合物。エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族アミン類。または前記既出のイニシエータにアルキレンオキシドを反応させて得られる目的物であるオキシアルキレン重合体より低分子量のオキシアルキレン重合体。

[0017] 上記イニシエータは1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。但し、第一のオキシアルキレン重合体を重合するために使用する第一のイニシエータは、少なくとも2個の活性水素基を主に含有する化合物であることが好ましい。第一のオキシアルキレン重合体は加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体へ変換した後、湿分等により硬化し、ゴム状弾性体となる成分であり、その目的から少なくとも2個の活性水素基を主に含有する化合物であることが好ましい。

[0018] 一方、第二のオキシアルキレン重合体を重合するために使用する第二のイニシエータは、1個の活性水素基を主に含有する化合物であることが好ましい。第二のオキ

シアルキレン重合体は、オキシアルキレン重合体の粘度を低下させる目的で共存させるため、分子量が比較的小さい。このため2個以上の活性水素基を含有する化合物を多く含むと、第一と第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体からなる加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体硬化物の柔軟性が低下し、硬く脆い硬化物となってしまう。1個の活性水素基を含有する化合物をイニシエータとして重合したオキシアルキレン重合体を原料とする場合には、加水分解性珪素基導入後に湿分等により硬化した後も加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体硬化物の柔軟性を低下させないため、第二のオキシアルキレン重合体を重合するために使用する第二のイニシエータは、1個の活性水素基を主に含有する化合物であることが好ましく、式1で表されるイニシエータを用いることが特に好ましい。

[0019] R^1-OH …式1

(式中、 R^1 は不飽和基を有しない、炭素、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する1価の有機基である。)

また、第二のオキシアルキレン重合体の第二のイニシエータ量は、第一のオキシアルキレン重合体の第一のイニシエータ量に対してモル比で5以下であり、5より多い場合は、得られたオキシプロピレン重合体に加水分解性珪素基を導入した重合体の硬化性が著しく悪くなり、場合によっては硬化しない虞がある。そのモル比は3以下であることが好ましく、2以下であることが特に好ましい。

[0020] アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、エピクロルヒドリン、エピブROMヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシレングリシジルエーテル、トリフルオロプロピレンオキシドなどが挙げられる。これらは、単独使用でも2種以上の併用でもよい。これらのうち、プロピレンオキシドが好ましい。

[0021] 第一のオキシアルキレン重合体の数平均分子量は活性水素基当りで4, 000以上とするのが良く、4, 000より低い場合は加水分解性珪素基を導入したオキシアルキレン重合体の硬化物の伸びが低くなる虞がある。数平均分子量は5, 000以上がより好ましく、7, 000以上が特に好ましい。

- [0022] 第二のオキシアルキレン重合体の分子量は、第一のオキシアルキレン重合体のGPC(ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー)ピークトップ分子量の0.6倍以下とするのが好ましく、0.6倍より大きい場合には減粘効果が小さくなる虞がある。同分子量は、0.5倍以下であることがより好ましく、0.4倍以下であることが特に好ましい。一方、第二のオキシアルキレン重合体の分子量が低すぎると、その後の工程で活性水素基を加水分解性珪素基に変換する際に珪素化合物が多量に必要になってコストアップにつながるため、第二のオキシアルキレン重合体の分子量は2000以上が現実的で好ましい。
- [0023] 本発明の原料となる少なくとも2個の活性水素基を有する第一のオキシアルキレン重合体と1個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を製造する方法としては、第一のオキシアルキレン重合体を第一のイニシエータを用いて重合した後、第二のオキシアルキレン重合体の第二のイニシエータを添加する方法(後添加法)と、第一と第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータを共存させて同時に重合する方法(共開始法)があり、どちらの方法で重合しても良い。
- [0024] 後添加法では、第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータを添加する時期とアルキレンオキシドの供給量を変化させることで第一と第二のオキシアルキレン重合体のGPCピークトップ分子量とその比を任意に決めることができ、効果的にオキシアルキレン重合体の粘度を低減させる方法として適用することができる。
- [0025] 第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータは、第一のオキシアルキレン重合体を目標とする分子量付近まで重合した後に添加するのが良い。複合金属シアン化物錯体を用いたアルキレンオキシドの重合ではGPCピークトップ分子量の異なるイニシエータが共存する場合、より低分子量であるイニシエータの重合が優先して進行し、より高分子量であるイニシエータの重合がほとんど進行しない特徴を有する。この傾向は分子量の異なるイニシエータから得られるオキシアルキレン重合体のGPCピークトップ分子量比が、該イニシエータの活性水素基数比付近になるまで続き、その後その比を維持するように各々のイニシエータの分子量が増大する。従って、第一と第二のオキシアルキレン重合体のGPCピークトップ分子量比を任意に決める為には、

第一のオキシアルキレン重合体を目標とする分子量付近まで重合した後に第二のオキシアルキレン重合体を添加するのが良い。

- [0026] 第二のオキシアルキレン重合体の分子量は、第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータ添加後に供給するアルキレンオキシド量で任意に決めることができる。そのアルキレンオキシド供給量は、第一のオキシアルキレン重合体を重合する際に供給された第一のイニシエータのモル量当たりのアルキレンオキシド供給量の0.6倍以下であり、0.6倍より大きい場合には第二のオキシアルキレン重合体の分子量が大きくなるため粘度低減効果が小さくなる虞がある。同アルキレンオキシド供給量は、0.5倍以下であることが好ましく、0.4倍以下であることが特に好ましい。
- [0027] 一方、共開始法では、第一と第二のオキシアルキレン重合体のGPCピークトップ分子量比を任意に決めることができないが、第二のオキシアルキレン重合体を第一のオキシアルキレン重合体と共に重合できるように分子量、その比ともに大きい第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を簡便に得ることができる。このようなオキシアルキレン重合体は分子量が大きい為に粘度低減効果は小さいが、分子末端数が少なくなる為に導入する加水分解性珪素基量が少なくなりコスト的に有利であり、加水分解性珪素基導入後に湿分等により硬化した硬化物の柔軟性も適度に付与できる方法として適用することができる。
- [0028] 第二のオキシアルキレン重合体は、第一のオキシアルキレン重合体100重量部に対して300重量部以下共存させることが好ましく、300重量部より大きい場合には加水分解性珪素基を導入した重合体の硬化性が著しく悪くなり、場合によっては硬化しない虞がある。200重量部以下がより好ましく、100重量部以下であることが特に好ましい。しかし、あまりに少なすぎると、期待される粘度低減効果が得られなくなるので、3重量部以上が好ましく、より好ましくは5重量部以上、特に好ましくは10重量部以上である。最も好ましくは20重量部以上である。
- [0029] 加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体は、本発明の製造方法で得られる活性水素基を含有したオキシアルキレン重合体に適当な方法で加水分解性珪素基を導入することによって得られる。
- [0030] 例えば以下の方法(A)～(D)で導入することができる。なお、下記(A)や(D)の方

法で加水分解性珪素基を導入する場合、不飽和基含有オキシアルキレン重合体に変換して使用する。但し、この場合1個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータとしては、式1で表されるイニシエータを用いる必要がある。

[0031] R^1-OH …式1

(式中、 R^1 は不飽和基を有しない炭素、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する1価の有機基である。)

R^1 に不飽和基を有するイニシエータを用いて第二のオキシアルキレン重合体を重合した場合、第二のオキシアルキレン重合体に含まれる活性水素基を不飽和基に変換すると、少なくとも2個の不飽和基を有するオキシアルキレン重合体となってしまう。そのため、湿分等で硬化した本発明の加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体硬化物の柔軟性が低下し、硬く脆い硬化物となってしまう。

[0032] 従って、下記(A)や(D)の方法で加水分解性珪素基を導入する場合、1個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータとして、式1で表されるイニシエータを用いる必要がある。

[0033] また、(B)や(C)の方法で加水分解性珪素基を導入する方法では、活性水素基とイソシアネート化合物を反応させる際に進行する副反応の為に(A)や(D)の方法で加水分解性珪素基を導入する場合より粘度が上昇しやすい欠点を有するが、本発明の原料となる活性水素基を有する第一と第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を用いると、原料となる活性水素基を有するオキシアルキレン重合体の粘度を下げるができるため、加水分解性珪素基含有オキシアルキレン重合体の粘度を効果的に低減することが出来る。

[0034] (A)オキシアルキレン重合体に含まれる活性水素基を不飽和基に変換し、不飽和基含有オキシアルキレン重合体とした後、水素化珪素化合物を反応させる方法。

[0035] ここで不飽和基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をオキシアルキレン重合体の活性水素基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、またはアルキレンオキドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどの不飽和基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖に不飽和基を導入する方法などが挙げられ

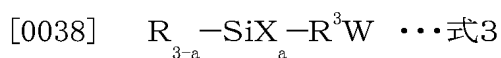
る。

- [0036] (B) オキシアルキレン重合体に含まれる活性水素基と式2で表される化合物を反応させる方法。



式中Rは炭素数1〜20の置換または非置換の1価の有機基、Xは加水分解性基、aは1〜3。R³は炭素数1〜20の置換または非置換の2価の有機基である。

- [0037] (C) オキシアルキレン重合体に含まれる活性水素基とトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基に変換した後、該イソシアネート基に式3で表される珪素化合物のW基を反応させる方法。



式中R、R³、X、aは前記に同じ、Wは水酸基、カルボキシ基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基である。

- [0039] (D) オキシアルキレン重合体に含まれる活性水素基を不飽和基に変換し、その不飽和基とWがメルカプト基である式3で表される珪素化合物を反応させる方法。

- [0040] 本発明の活性水素基を有するオキシアルキレン重合体は、弾性シーラントや接着剤の原料として特に有用であり、建造物、船舶、自動車、道路などの密封剤、接着剤の原料として使用しうる。特に表面に塗料を塗布した場合の塗料非汚染性や目地周辺の非汚染性を要求され建築用シーラントの原料に有用である。とりわけ、サイジングボード目地用シーラントや石材目地用シーラントの原料として特に有用である。接着剤として通常の接着剤の他、コンタクト接着剤用原料としても使用できる。更に、食品包装材料、注型ゴム材料、型取り用材料、塗料等の原料としても有用である。

実施例

- [0041] 以下に本発明の実施例に基づき説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、水酸基含有オキシアルキレン重合体の場合、数平均分子量を以下のように求める。末端構造を水酸基と不飽和基であると仮定し、水酸基量をJIS K1557に準拠した方法で、不飽和基量をJISK0070に準拠した方法で求め、イニシエータの末端数を考慮して求めた分子量として数平均分子量を定義する。GPC(ゲルパーミューションクロマトグラフィー)ピークトップ分子量(以下、GPCMp)、及び分子量分布(Mw

／Mn)はGPC分析装置により溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定したポリスチレン換算の値として求めた。また、前記GPCピークトップ分子量と前記数平均分子量の回帰式をあらかじめ求めておき、それを用いて数平均分子量を推定することもできる。なお、粘度はE型粘度計を用いて23℃で測定した。

[0042] (実施例1)

＜オキシアルキレン重合体の合成＞

数平均分子量2,000のポリオキシプロピレンジオール50gを第一のオキシアルキレン重合体のイニシエータとし、複合金属シアン化物錯体触媒存在下、プロピレンオキンド(以下、PO)950gを反応させて、GPCMp40,000、粘度150Pa・sの第一のオキシアルキレン重合体を得た。これに第二のオキシアルキレン重合体のイニシエータとしてブタノール8gを添加し、PO315gを反応させて、GPCMp4,000の第二のオキシアルキレン重合体が共存したオキシアルキレン重合体を得た。第一のオキシアルキレン重合体と第二のオキシアルキレン重合体が共存したオキシアルキレン重合体(P-1)の粘度は72Pa・sであった。

請求の範囲

- [1] 触媒の存在下、少なくとも2個の活性水素基を有する第一のイニシエータと1個の活性水素基を有する第二のイニシエータを用いてアルキレンオキシドを反応させ、少なくとも2個の活性水素基を有する第一のオキシアルキレン重合体と1個の活性水素基を有する第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体を製造する方法。
- [2] 第二のオキシアルキレン重合体のGPC(ゲルパーミューションクロマトグラフィー)ピークトップ分子量を、第一のオキシアルキレン重合体のGPCピークトップ分子量の0.6倍以下とする請求項1に記載のオキシアルキレン重合体の製造方法。
- [3] 第一と第二のオキシアルキレン重合体が共存するオキシアルキレン重合体の粘度を、第一のオキシアルキレン重合体の粘度の3/4以下とする請求項1または2に記載のオキシアルキレン重合体の製造方法。
- [4] 第一のオキシアルキレン重合体100重量部に対して、第二のオキシアルキレン重合体300重量部以下を共存させる請求項1〜3のいずれかに記載のオキシアルキレン重合体の製造方法。
- [5] 第一のイニシエータにアルキレンオキシドを反応させた後、第二のイニシエータを加え、さらにアルキレンオキシドを反応させる請求項1〜4のいずれかに記載のオキシアルキレン重合体の製造方法。
- [6] 請求項5に記載の製造方法において、第二のイニシエータを加えた後の第二のイニシエータに対するモル量当たりのアルキレンオキシド供給量が、第二のイニシエータを加える前の第一のイニシエータに対するモル量当たりのアルキレンオキシド供給量の0.6倍以下であるオキシアルキレン重合体の製造方法。
- [7] 触媒存在下、第一のイニシエータと第二のイニシエータを共存させてからアルキレンオキシドを反応させる請求項1〜4のいずれかに記載のオキシアルキレン重合体の製造方法。
- [8] 式1で表される第二のイニシエータを用いる請求項1〜7のいずれかに記載のオキシアルキレン重合体の製造方法。



(式中、 R^1 は不飽和基を有しない、炭素、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する1価の有機基)

- [9] 触媒が複合金属シアン化物錯体触媒である請求項1〜8のいずれかに記載のオキシアルキレン重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G65/26, C08L71/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G65/26, C08L71/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 04-216823 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 August, 1992 (06.08.92), Claims; Par. Nos. [0026] to [0031] (Family: none)	1, 4, 5, 7-9 2, 3, 6
A	JP 03-072527 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 March, 1991 (27.03.91), Claims; Full text & US 5223583 A & EP 0397036 B1 & JP 2000-0063510 A	1-9
A	JP 09-095609 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 April, 1997 (08.04.97), Claims; Full text (Family: none)	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 April, 2005 (11.04.05)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001022

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09-095619 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 April, 1997 (08.04.97), Claims; Full text (Family: none)	1-9
A	JP 05-065405 A (Kaneka Corp.), 19 March, 1993 (19.03.93), Claims; Full text & US 5286780 A & EP 0531971 A1	1-9
A	JP 05-065406 A (Kaneka Corp.), 19 March, 1993 (19.03.93), Claims; Full text (Family: none)	1-9
A	JP 10-036500 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 February, 1998 (10.02.98), Claims; Full text & US 6047371 A & EP 0825528 A2	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G65/26, C08L71/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G65/26, C08L71/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 04-216823 A (旭硝子株式会社), 1992. 08. 06, 特許請求の範囲及び段落番号【0026】～【0031】、(ファミリーなし)	1, 4, 5, 7-9
Y		2, 3, 6
A	JP 03-072527 A (旭硝子株式会社) 1991. 03. 27, 特許請求の範囲及び全文、 & US 5223583 A & EP 0397036 B1 & JP 2000-0063510 A	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 04. 2005

国際調査報告の発送日

26. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松浦 新司

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3346

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 09-095609 A (旭硝子株式会社) , 1997. 04. 08, 特許請求の範囲及び全文、 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 09-095619 A (旭硝子株式会社) 1997. 04. 08, 特許請求の範囲及び全文、 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 05-065405 A (鐘淵化学工業株式会社) 1993. 03. 19, 特許請求の範囲及び全文、 & US 5286780 A & EP 0531971 A1	1-9
A	JP 05-065406 A (鐘淵化学工業株式会社) 1993. 03. 19, 特許請求の範囲及び全文、 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 10-036500 A (旭硝子株式会社) 1998. 02. 10, 特許請求の範囲及び全文、 & US 6047371 A & EP 0825528 A2	1-9